

# ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК ДВООКСИДУ ТИТАНУ В РОЗРЯДІ МАГНЕТРОННОГО ТИПУ ЗА ЙОГО ОПТИЧНИМИ ТА ПЛАЗМОДИНАМІЧНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

О.А. ГОНЧАРОВ,<sup>1</sup> А.М. ЄВСЮКОВ,<sup>1</sup> Є.Г. КОСТІН,<sup>2</sup> О.К. ФРОЛОВА<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут фізики НАН України

(Просп. Науки, 46, Київ 03680; e-mail: gonchar@iop.kiev.ua)

<sup>2</sup>Інститут ядерних досліджень НАН України

(Просп. Науки, 47, Київ 03680)

УДК 533.9  
©2010

Наведено результати експериментального дослідження плазмодинамічних і оптичних характеристик циліндричного газового розряду магнетронного типу в умовах безперервного контролю спектра, випромінюваного плазмою в діапазоні 350–820 нм. Визначено умови для синтезу бінарної сполуки  $\text{TiO}_2$ , які забезпечуються підтримкою величини інтенсивності спектральних ліній реагуючих компонентів і плазмоутворюючого газу. Розглянуто можливість контролю умов одержання плівок  $\text{TiO}_2$  як по спектральних характеристиках плазми розряду, так і по зміні розрядної напруги. Еліпсометричні дослідження нанокристалічних плівок двооксиду титану показали наявність залежності показника переломлення від товщини плівки.

Варто відзначити, що обернені циліндричні магнетрони відрізняються від прямих магнетронів тим, що в них розпорощуються внутрішні поверхні порожнистих циліндричних катодів. Осадження покриттів відбувається з усіх боків на протяжні зразки складної форми. Метою цієї роботи є дослідження параметрів розряду й спектральних характеристик плазми циліндричного оберненого магнетрона [3] для встановлення їх взаємозв'язку з парціальним тиском кисню, а також з оптичними властивостями одержуваних плівок  $\text{TiO}_2$ .

## 1. Вступ

Сьогодні не викликає сумніву той факт, що тонкі плівки двооксиду титану ( $\text{TiO}_2$ ) різних модифікацій, завдяки унікальним електрофізичним, оптичним, хімічним і бактерицидним властивостям, мають велике майбутнє в новітніх технологіях XXI століття і, насамперед, у нанотехнологіях. Синтез плівок  $\text{TiO}_2$  здійснюється за допомогою різних CVD і PVD методів, серед яких магнетронні методи напылення мають безумовну перспективу щодо адаптації до умов синтезу нанорозмірних плівок бінарних сполук хімічно активних металів [1].

У попередній роботі [2] газовий розряд, сформований у оберненому циліндричному магнетроні постійного струму, був використаний для синтезу тонких плівок нітриду титану та вперше був застосований спектральний моніторинг параметрів плазми в реальному масштабі часу. Запропонована робота є розвитком ідей роботи [2] для одержання нанокристалічних плівок  $\text{TiO}_2$ .

## 2. Експериментальна установка

Магнетрон складається з порожнистого циліндричного титанового катода, системи постійних магнітів і стрижневих анодів, яка обертається. У центрі катода розташовано тримач зразків (циліндричний або у формі призми).

Магніти створюють на поверхні катода аркове магнітне поле з тангенціальною складовою величиною 0,03–0,05 Т. Аркове поле утворює над поверхнею катода замкнену лінію у формі меандра. Таку ж форму має зона ерозії катода. Рух магнітів забезпечує рівномірність розпилення катода без утворення ерозійних заглиблень. Це підвищує коефіцієнт використання матеріалу катода до 80%, що є перевагою порівняно із планарними магнетронами. Другою перевагою є стабільність параметрів розряду в часі. У планарному магнетроні з часом утворюються ерозійні заглиблення на катоді, де концентрація плазми збільшується, що змінює вольт-амперну характеристику [4], знижує напругу розряду і енергію іонів, змінює швидкість осадження й розподіл товщини покриття. Внаслідок цього порушується відтворюваність процесу осадже-

ння, що потребує корегування струму розряду у процесі роботи.

Одночасно незмінність параметрів розряду особливо необхідна при реактивному осадженні плівок сполук, оскільки відтворюваність властивостей плівки знаходиться у вузькому інтервалі значень розрядної напруги і потоку реактивного газу. Розташування інтервалу безпосередньо залежить від потужності розряду й геометричних розмірів катода й поверхні, на яку ведеться осадження [5].

Третя перевага оберненого магнетрона у тому, що його геометрична конфігурація створює більш високу, ніж у планарних магнетронах, густину речовини, що розпорощується з катода на підкладку. Більш детально конструкцію камери з магнетроном наведено в [6]. Вакуум одержували високовакуумним турбомолекулярним насосом та двоступінчастим форвакуумним агрегатом із насосом Рутса. Поєднання цих насосів дозволило зберігати постійною швидкість відкачки до 30 мТорр. Залишковий тиск у камері  $P \approx 4 \cdot 10^{-6}$  Торр. У ролі плазмотворчого газу виступав аргон, реактивного газу – кисень. Гази підводились по окремих каналах крізь нагніач, перед яким був розміщений прецизійний (1%) манометр.

Для контролю процесу осадження було застосовано компактний сучасний спектрометр Plasma Spec, розроблений в ІФ НАНУ, що дозволяє спостерігати спектр плазми розряду в реальному масштабі часу. Час запису повного спектра 5 мс. Спектр реєструвався лінійкою приладів із зарядовим зв'язком (ПЗЗ лінійкою) та оброблявся спеціальним програмним забезпеченням. Реєструвався як загальний спектр, так і вибрані лінії спектра в діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 350\text{--}820$  нм із оптичною роздільною здатністю 0,6 нм. Програмне забезпечення спектрометра дозволяло стежити за вибраними лініями спектра залежно від змінюваних параметрів процесу напilenня.

При осадженні плівок хімічних сполук необхідно знайти “робочу точку” осадження для даної сполуки (у нашому випадку  $\text{TiO}_2$ ) по потоках плазмотворчого і реактивного газів та утримувати систему напуску газів у заданих параметрах. Контроль концентрації кисню за допомогою вакуумметрів у цьому випадку ускладнений, оскільки парціальний тиск реактивного газу істотно (іноді на порядок) менший за парціальний тиск плазмотворчого газу, й розділити їх внески в загальний тиск з необхідною точністю неможливо. Тому ефективним методом контролю концентрації реактивного газу може бути спектральний метод контролю по інтенсивностям ( $F$ ) вибраних спектральних ліній. Крім того, можливий контроль процесу напilenня

по залежності розрядної напруги ( $U_P$ ) від потоку реактивного газу (за постійного розрядного струму  $I_P$ ).

Для визначення оптичних параметрів використовувався метод еліпсометрії [7]. Еліпсометричні виміри проводилися на нуль-еліпсометрі ЛЭФ-3М-1 при зміні кута падіння світла від 44 до 80 градусів із кроком 1–2 градуси на довжині хвилі  $\lambda = 632,8$  нм. У результаті багатокутової еліпсометрії одержували еліпсометричні параметри  $\Psi$  і  $\Delta$  від кута падіння світла, які порівнювали з комп'ютерними значеннями  $\Psi$  і  $\Delta$  для ізотропного випадку “середовище–плівка–підкладка” при варіюванні показника заломлення  $n$  і товщини плівки. Інші параметри для розрахунку задавалися як відомі сталі величини. Експериментальні значення усереднювали за чотирма вимірювальними зонами [8].

У роботі наведено дослідження електрофізичних параметрів розряду й спектральних характеристик плазми оберненого циліндричного магнетрона для встановлення їх взаємозв'язку з потоком кисню, а також з оптичними властивостями осаджених плівок  $\text{TiO}_2$ . Розглянуто можливість контролю умов одержання плівок  $\text{TiO}_2$  по зміні розрядної напруги.

### 3. Результати та обговорення

#### 3.1. Характеристики розряду

Ідентифікація спектральних ліній випромінювання була проведена по загальних спектрах розряду. Для розділення ліній, що накладаються ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Ar}$  та  $\text{O}_2$ ), у камері запалювали жевріючий розряд в аргоні або кисні між допоміжними електродами у режимі практично відсутнього їх розпilenня.

На рис. 1 показано спектри при напilenні плівок  $\text{Ti}$  (а) і  $\text{TiO}_2$  (б). У спектрі магнетронної плазми в умовах напilenня двооксиду титану присутні здебільшого лінії аргону й кисню. Лінії титану в робочій точці мають дуже малу інтенсивність. Вибрана лінія атомарного кисню ( $\lambda=777,19$  нм) позначена стрілкою. По динаміці зміни інтенсивності вибраних ліній (4 лінії одночасно) контролювали процес напilenня й незмінність швидкості напуску кисню й аргону.

Потік  $\text{Ar}$  контролювали по його лініях, не занадто близьких до ліній  $\text{Ti}$ . Так, наприклад, лінії  $\text{Ar}$  з довжинами хвиль 430,01, 433,35, 434,52 нм близькі до ліній  $\text{Ti}$  з довжинами хвиль, відповідно, 430,05, 433,79 і 434,43 нм. У цьому випадку може відбуватися зменшення піка  $\text{Ar}$  внаслідок внеску країв близької лінії  $\text{Ti}$ , що зменшується з напуском  $\text{O}_2$ . Було ви-

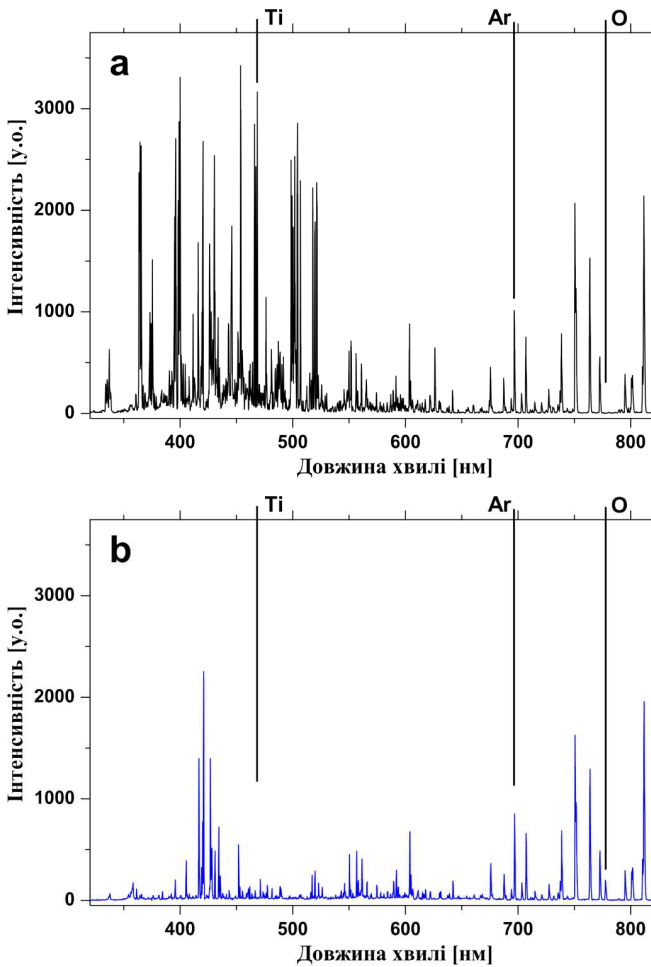


Рис. 1. Загальний спектр емісійних ліній плазми магнетронного розряду: *a* – при напыленні плівок Ti, *b* – при напыленні плівок TiO<sub>2</sub>

брано окремо розташовані лінії Ti (468,2 нм) і кисню (777,19 нм).

На рис. 2 наведено залежності інтенсивності ряду спектральних ліній Ti від потоку кисню (при підтримці постійним  $I_p$ ). Як бачимо, всі лінії Ti поведуться однаково: їх інтенсивність зменшується з ростом потоку O<sub>2</sub> (рис. 2, лінії 1–5) до деякого мінімуму. Зменшення інтенсивності ліній Ti може бути пов'язане зі зниженням концентрації атомів металу в розрядному проміжку. Зниження концентрації атомів Ti може бути викликано принаймні двома факторами.

Першим фактором виступає хемосорбція кисню на поверхні катода та утворення оксидів на його поверхні. Внаслідок чого частка чистої поверхні катода, з якої відбувається розпилення атомів Ti, зменшується. Кількість атомів Ti, вибитих з поверхні, покритої

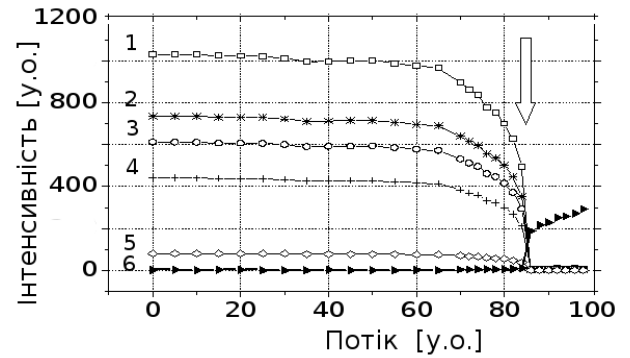


Рис. 2. Залежності інтенсивності випромінювання ліній: Ti, 1 – 468,2 нм; 2 – 501,4 нм; 3 – 521,04 нм, 4 – 375,3 нм; 5 – 453,5 нм; O, 6 – 777,19 нм від потоку кисню при незмінному  $I_p$

оксидом, є малою, оскільки коефіцієнт розпилення титану з оксидів менший, ніж з металевого титану. Це відповідає більш високій енергії зв'язку Ti–O, ніж Ti–Ti. Згідно з [9] коефіцієнт розпилення становить 0,3 ат/іон і 0,015 ат/іон для титану і його двооксиду, відповідно, при енергії іонів аргону 300 еВ.

Другим фактором є участь іонів кисню в бомбардуванні катода, тобто зниження маси іонів, що бомбардують (маса аргону – 40 а.о.м., кисню – 32 а.о.м.) і, як наслідок, зменшення виходу атомів Ti з поверхні катода.

І, нарешті, деяке зниження інтенсивності ліній Ti (при тій же концентрації атомів Ti в плазмі) може відбуватися через втрати енергії електронів на збудження електронно-коливальних смуг молекулярного кисню і його дисоціацію.

При малих потоках O<sub>2</sub> інтенсивність лінії атомарного кисню (777,19 нм) незначна й стрибкоподібно зростає при потоках (показано стрілкою на рис. 2), необхідних для формування на підкладці сполуки TiO<sub>2</sub>. Інших ліній кисню, більш значних за інтенсивністю в зоні осадження, у спектрі не виявлено.

Зміна напруги розряду  $U_p$  у процесі напуску кисню (у режимі підтримки струму розряду незмінним) має особливість, яку можна використати для контролю реактивного осадження плівок TiO<sub>2</sub>. Підставою для цього є значна величина цієї зміни при досягненні “робочої точки” (див. нижче рис. 4, 5). При реактивному розпорощенні розряд визначається величинами, що задаються експериментально. До них відносяться струм розряду  $I_p$ , потік аргону  $Q(\text{Ar})$ , потік реактивного газу  $Q(\text{O}_2)$  і швидкість відкачки. Напруга розряду ( $U_p$ ), парціальні тиски газів і інтенсивність випромінювання ( $F$ ) ліній O<sub>2</sub>, Ti, Ar є функціями цих вели-

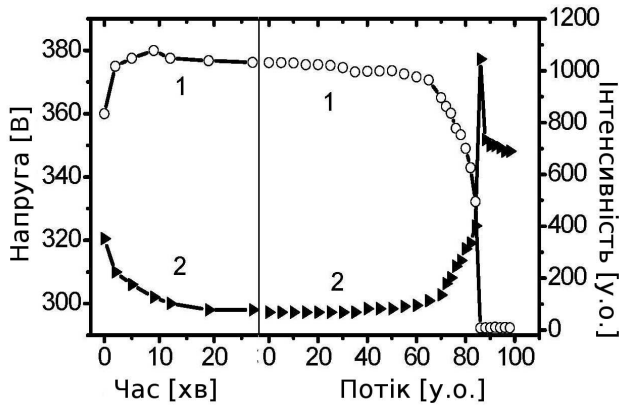


Рис. 3. Зміни: 1 – інтенсивності лінії Ті (468,2 нм); 2 – напруги розряду  $U_P$  від часу після включення розряду (ліворуч) і від потоку  $Q$  кисню (праворуч).  $I_P=15$  А

чин. Тому величину  $U_P$ , як функцію потоку реактивного газу, можна використати для контролю одержання плівок заданої сполуки при незмінному струмі розряду.

Для обох методів контролю (по  $F$  і  $U_P$ ) необхідно досягти граничного тиску залишкових газів, щоб їх фоновий тиск був фіксованим і мінімальним, і “тренувати” катод магнетрона перед напленням, очищуючи поверхню від забруднень. Це пов’язано із впливом фонових залишкових газів і поверхневих забруднень катода на величини  $U_P$  і  $F$ . На рис. 3 показано зміну величин  $U_P$  і  $F(\text{Ti})$  від часу з моменту включення розряду (при тренуванні катода) і від потоку  $Q(\text{O}_2)$ .

Як можна бачити, відразу після включення напруга розряду підвищена, а інтенсивність випромінювання  $F(\text{Ti})$  занижена, до того ж помітно, у порівнянні з точністю, їх утримання в “робочій точці”. Іншими словами, домішки залишкових газів впливають на  $U_P$  і  $F(\text{Ti})$  як неконтрольована добавка реактивного газу.

Виявлено, що в циліндричному магнетроні залежності інтенсивності спектральних ліній і напруги розряду від потоку  $\text{O}_2$  мають гістерезис, тобто відсутність збігу цих залежностей при збільшенні й зменшенні потоку. На рис. 4 наведено приклад гістерезису залежностей напруги розряду від потоку кисню. Стрілками позначений напрямок зміни потоку кисню.

Гістерезис виникає внаслідок різних значень коефіцієнтів розпилення катода в “металевому” й “оксидному” стані. На початку процесу напуску кисню, при малих потоках  $\text{O}_2$ , поверхня титанового катода ледве окислена, оскільки кисень із поверхні ефективно видаляється іонним бомбардуванням. Це відбувається

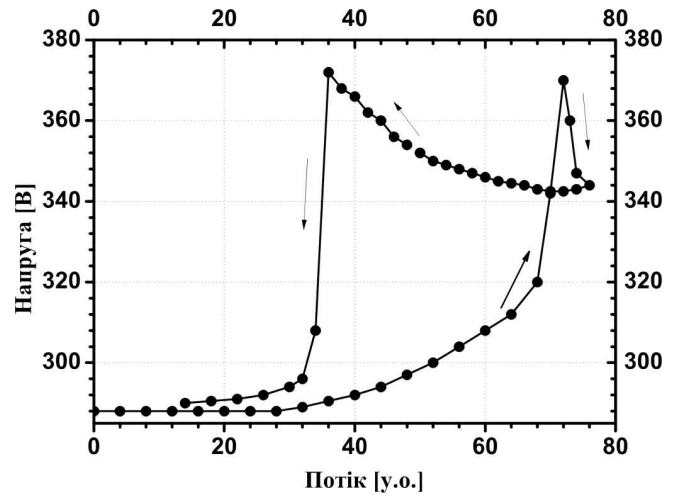


Рис. 4. Гістерезис залежності напруги розряду від потоку кисню

доки поверхня катода не вкриється оксидною плівкою та катод не перейде в “оксидну фазу”.

Крім того, що швидкість розпорощення Ті з окислів істотно нижча, ніж з металевого стану, коефіцієнт вторинної іонно-електронної емісії окисленого Ті менший, ніж металевого ( $\approx 0,06$  та  $0,114$ , відповідно) [8]. Це приводить до зменшення концентрації іонів у розрядному проміжку. Внаслідок зменшення носіїв струму зростає опір розрядного проміжку. Підтримка постійним розрядного струму у даному випадку приводить до зростання  $U_P$  при напуску  $\text{O}_2$ , див. рис. 4.

Коли потік  $\text{O}_2$  знижують із тією ж швидкістю, розпилення окислених шарів йде менш ефективно й потік  $\text{O}_2$  повинен бути зменшений до більш низького значення для переключення катода назад у “металеву” фазу.

Зміни залежностей  $U_P$ ,  $F(\text{Ti})$ ,  $F(\text{O}_2)$  від потоку реактивного газу, які наведено на рис. 5, можна зіставити між собою та складом одержаних плівок.

Відзначимо, що на відміну від аналогічних кривих для потоку  $\text{N}_2$ , наведених на рис. 5, *b*, залежність  $U_P$  від потоку  $\text{O}_2$  (рис. 5, *a*) характеризується більш значним ростом напруги й наявністю вузького максимуму в області насичення плівки  $\text{TiO}_2$  реактивним газом.

В області потоку кисню безпосередньо перед зоною осадження (яка зазначена стрілками на рис. 5) різке зростання  $U_P$  збігається з більш швидким спадом інтенсивності  $F(\text{Ti})$ . У цій же області починається зростання інтенсивності лінії О (777,19 нм), викликане збільшенням парціального тиску кисню й дисоціації його на атоми. Зростання парціального тиску

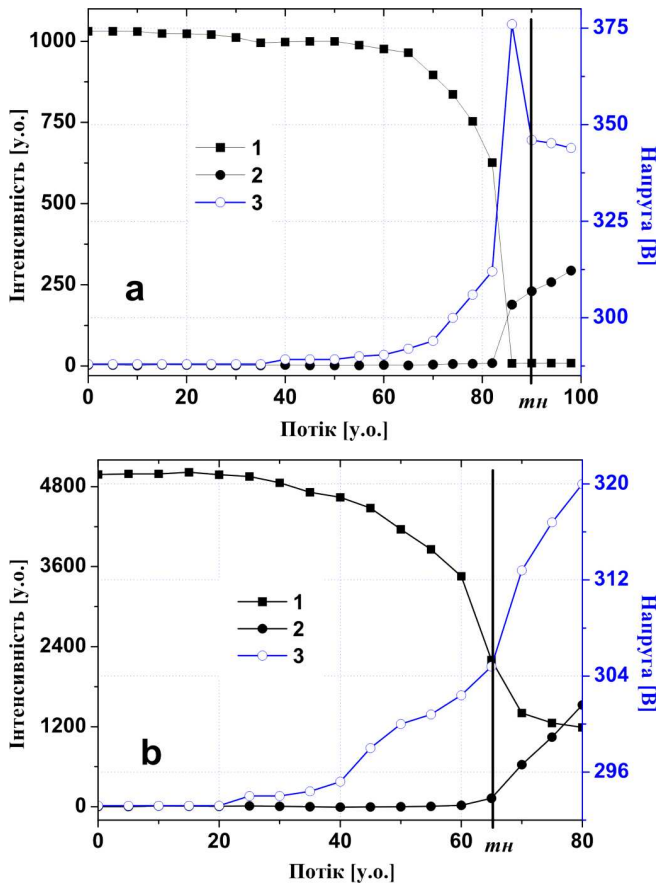


Рис. 5. Зміни інтенсивності  $F$  ліній (а): 1 – Ti(468,2 нм); 2 – O(777,19 нм) і напруги  $U_P$  розряду (3) від потоку кисню; (б): 1 – Ti(468,2 нм); 2 – N<sub>2</sub>(360,17 нм) і напруги  $U_P$  розряду (3) від потоку азоту. Струм розряду 15 А. Зону осадження плівок показано стрілками

свідчить про насичення киснем осаджуваної плівки (утворенням TiO<sub>2</sub>) і одночасне зниження швидкості відкачки цієї плівкою кисню.

В області піка розрядної напруги інтенсивність лінії Ti спадає до незначної величини, а інтенсивність лінії O<sub>2</sub> має стрибкоподібне зростання. Остання обставина вказує на те, що насичення киснем основної маси плівки, що осаджується, відбувається дуже швидко в цій області потоку кисню. Після насичення поверхні плівки киснем надлишок кисню надходить у зону розряду.

Слід зазначити, що у випадку використання менш хімічно активного газу в ролі реактивного зростання інтенсивності лінії реактивного газу не буде настільки різким. Так, у випадку наплення плівок TiN зростання інтенсивності лінії реактивного газу має менш різкий характер (рис. 5, б). Це пов'язано з тим, що

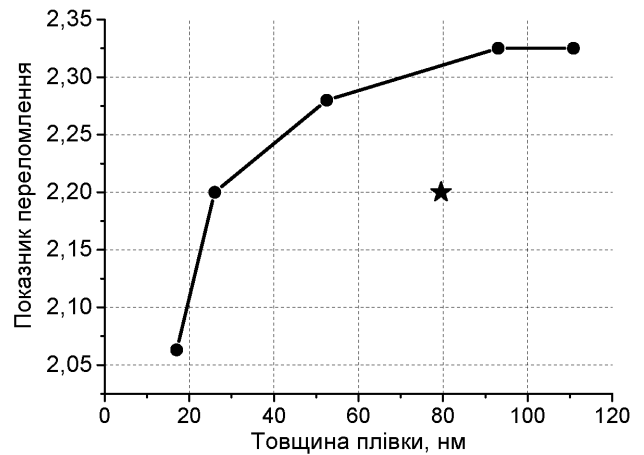


Рис. 6. Показник заломлення плівок TiO<sub>2</sub> залежно від товщини [P(Ar)=5 мТорр, I<sub>P</sub>=15 А]. Окрема точка на графіку нанесена для плівки, яка отримана при тиску P(Ar)=17 мТорр, I<sub>P</sub>=15 А

нітрид титану може продовжувати поглинати азот після досягнення складу TiN<sub>X</sub>, де  $X \geq 1$ . Сполука TiN<sub>X</sub>, із  $X$  в межах від 0,6 до 1,2 є, за даними [7], термодинамічно стабільною.

Внаслідок слабкої інтенсивності ліній Ti у робочому інтервалі потоку кисню для контролю осадження плівок TiO<sub>2</sub> використовувалась розрядна напруга після проходження точки максимуму або інтенсивність лінії атомарного кисню після проходження ділянки стрибкоподібного росту. Відзначимо, що поверхні анодів, які розташовані ближче, ніж зразок, до катода, який емітує атоми титану, залишається кондуктивною і здатною підтримувати горіння розряду.

### 3.2. Оптичні властивості плівок

На рис. 6 наведено результати вимірів  $n$  від товщини плівок TiO<sub>2</sub>. Швидкість осадження плівок TiO<sub>2</sub> становить  $\sim 5,5$  нм/хв. Зразки отримані в однаковому режимі, а товщину визначали часом осадження. Осадження проводилося за такого значення потоку O<sub>2</sub>, коли вже відбувся стрибок інтенсивності лінії кисню, див. рис. 5. Таким чином, поглинання кисню плівкою титану пройшло стадію насичення навіть для тих ділянок поверхні, де швидкість надходження атомів титану максимальна. (У загальну поверхню, що покривається плівкою, входять також стінки вакуумної камери).

Максимальна швидкість надходження титану на поверхню досягається на підкладках, розташованих

у центрі магнетрона. Тому для зразків на кривій 1 відношення потоків  $Ti$  і  $O_2$  відповідає формуванню сполуки  $TiO_2$ . (Вищих, ніж  $TiO_2$  оксидів титану в літературі не відзначається [10], навіть при розпиленні зі значним надлишком потоку  $O_2$ ).

Як можна побачити, зменшення товщини плівок, особливо в інтервалі 20–30 нм, приводить до істотного зменшення  $n$ . Для порівняння зазначимо, що розмір нанокристалітів у суцільних плівках  $TiO_2$ , напилених на ненагріту підкладку подібним методом магнетронного напилення, за даними [11] становить  $\sim 17$ –24 нм, тобто мінімальна товщина плівок (див. рис. 6) порівняна із середнім розміром кристалітів. З боку більших товщин на кривій присутня тенденція виходу величини  $n$  на плато, але при товщині 110 нм величина  $n$  все одно не досягає значення показника заломлення для полікристалічного безпоруватого анатазу (2,52 при  $\lambda = 550$  нм [12]).

Відзначимо, якби мікроструктура плівки залишалася незмінною при зменшенні товщини, то величина  $n$  також не повинна змінюватись. Зменшення  $n$  свідчить про значні мікроструктурні зміни в тонких шарах. Оскільки плівки осаджувалися з однаковою швидкістю, то не можна припускати в них розходжень у кількості забруднень із залишкової атмосфери вакуумної камери. Відсутність значного нагрівання під час осадження виключає дифузію домішок з боку підкладки. Найбільш ймовірним поясненням кривої 1 є модель температурних зон росту плівок, запропонована в роботі [13] і доповнена для методів розпорощення в [14]. У цих моделях росту основним фактором, що впливає на мікроструктуру плівок є “відповідна температура”  $T_p/T_{пл}$ , де  $T_p$  – температура підкладки, на якій росте плівка, а  $T_{пл}$  – температура плавлення матеріалу плівки в градусах Кельвіна. При температурах підкладки  $T_p < 0,3T_{пл}$  поверхнева дифузія адатомів мала й зростають плівки низької щільності зі слабо визначеними межами зерен, розділеними мікропорами. Температура плавлення  $TiO_2$  дорівнює 2116 К, тобто  $0,3T_{пл} = 635$  К. Така рівноважна температура підкладки нагріванням розрядною плазмою при осадженні не досягається, у виконаних експериментах вона становить  $\approx 475$  К (0,22  $T_{пл}$ ). Час виходу температури на рівновагу  $\approx 9$ –10 хв при вимірюванні термопарою. При вимірюванні температури плівковим термоопором температура фронтальної поверхні підкладки в магнетроні згідно з [15] досягає рівноважного значення за 2,5 хв.

Зазначеного вище достатньо для пояснення меншого показника заломлення в отриманих плівках порівняно з полікристалічним суцільним анатазом. Для

найбільш товстих плівок на кривій (рис. 6) температура росту не досягає величини  $0,3T_{пл}$ , необхідної для формування щільної кристалічної структури  $TiO_2$ . Зниження  $n$  зі зменшенням товщини (або часом росту) відповідає ще більш зниженій температурі формування плівки. Для самих тонких плівок ( $\approx 20$  нм) щільність і, відповідно,  $n$  можуть додатково зменшуватися через неповне зрощення нанокристалітів на ранніх стадіях росту.

Зразок, показаний окремою точкою на рис. 6, отриманий при тиску аргону в камері 17 мТорр, тобто в 3, 4 рази більшому, ніж для плівок тієї ж товщини на кривій і його показник  $n$  менше. У моделі [14], розвиненої для осадження методом катодного розпорощення, тиск аргону є параметром, що зсуває “відповідну температуру”  $T_p/T_{пл}$  до більших значень, тобто температурні межі утворення плівок зі зниженою щільністю зміщуються до більш високих температур, а при однакових температурах щільність плівок знижується зі збільшенням тиску аргону. Фізично це пояснюється розсіюванням атомів  $Ti$  на атомах  $Ar$  із втратою енергії, у результаті чого вони втрачають можливість переміщатись по поверхні підкладки за рахунок первинного імпульсу, добудовуватись в упорядковану структуру, а також нагрівати підкладку при термалізації кінетичної енергії.

Оцінка довжини пробігу атомів  $Ti$  дає значення  $L$  для 5 мТорр і 17 мТорр, відповідно, 30,6 і 9 мм. При таких довжинах пробігу й відстані від катода до підкладки 100 мм кількість атомів  $Ti$ , що досягають підкладки без зіткнень, становить 3,8% для 5 мТорр і мізерно малу величину  $\approx 1,5 \cdot 10^{-3}\%$  для 17 мТорр. Зменшення  $n$  з ростом тиску аргону спостерігали також у роботі [16]. При зміні тиску аргону (0,27, 0,8, 2,7 Па) показник заломлення змінювався як 2,42, 2,27, 2,25 відповідно.

Циліндричні обернені магнетрони застосовують для нанесення покриттів на тривимірні зразки складної форми, які можуть містити заглиблення. Результати експерименту вказують на те, що при напиленні плівок достатньої товщини ( $> 40$  нм) значення показника заломлення  $n$  знижується на  $\sim 2\%$  для поверхонь заглиблень, де напилення відбувається під кутом  $45^\circ$ .

#### 4. Висновки

По спектрах випромінювання плазми в аргоні з додаванням кисню проведено ідентифікацію ліній газових компонентів і речовини, що розпорощується з катода, у діапазоні довжин хвиль 350–820 нм для цилін-

дричного газового розряду магнетронного типу. Досліджено вплив величини потоку реагуючого газу  $O_2$  на напругу розряду оберненого циліндричного магнетрона на інтенсивність випромінювання атомів Ті молекул та атомів реагуючого газу.

За характером зміни інтенсивності спектральних ліній і напруги розряду визначено умови синтезу бінарних сполук  $TiO_2$ . Оптичний контроль по спектральних лініях є більш інформативним, оскільки дозволяє одночасно відслідковувати поведінку відразу декількох компонентів газового середовища в об'ємі розряду.

Виявлено залежність показника заломлення від товщини плівок  $TiO_2$ , а саме його зменшення у плівках нанорозмірних товщин, пов'язане зі структурними особливостями росту. Уточнення цих особливостей можливе із залученням методів електронної мікроскопії, що становитиме мету подальших досліджень.

На прикладі плівок  $TiO_2$  показано, що у оберненому циліндричному магнетроні постійного струму можна здійснювати реактивне осадження плівок ізолюючих матеріалів. При цьому не потрібні високочастотні джерела живлення й складні пристрої для їх узгодження з розрядною системою.

Цю роботу було виконано частково за підтримки гранту Національної академії наук України №93/08-Н.

1. S. Tanemura, L. Miao, W. Wunderlich *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mat.* **6**, 11 (2005).
2. И.В. Блонский, А.А. Гончаров, А.В. Демчишин и др. *ЖТФ* **79(7)**, 127 (2009).
3. О.А. Гончаров, А.В. Демчишин, Є.Г. Костін та ін., Патент №1994, Бюл. №9 (Україна, 2003).
4. V.V. Bobkov, S.S. Alimov, V.V. Andreiev *et al.*, *29th EPS Conference on Plasma Phys. and Contr. Fusion*, Vol. 26B (Switzerland, Montreux, 2002), p. 2028.
5. В.В. Владимиров, В.Н. Горшков, В.А. Мотрич, О.А. Панченко и др., *ЖТФ* **64(5)**, 91 (1994).
6. A.V. Demchishin, A.N. Evsyukov, A.A. Goncharov, and E.G. Kostin, *Probl. Atom. Sci. Technol.* **6(14)**, 195 (2008).
7. Р. Азам, Н. Башара, *Эллипсометрия и поляризованный свет* (Мир, Москва, 1981).
8. K. Ellmer and R. Mientus, *Proc. 11 Conf. on High Vacuum, Interfaces and Thin Films* (Germany, Dresden, 1994).
9. Y.H. Han, S.J. Jung, J.J. Lee, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 5387 (2007).
10. H.A. Wriedt and J.L. Murray, *Binary Alloy Phase Diagrams* (American Society for Metals, Ohio, 1986), Vol. 2.
11. M.C. Barnes, S. Kumar, L. Green *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* **190**, 321 (2005).
12. W.D. Kingery., H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics* (Wiley, New York, 1976).
13. Б.А. Мовчан, А.В. Демчишин, *ФММ* **28(4)**, 653 (1969).
14. J.A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4(6)**, 3059 (1986).
15. J.G. Han, *J. Phys. D* **42**, 1 (2009).
16. R. Okimura, N. Maeda, and A. Shibata, *Thin Solid. Films* **281**, 427 (1996).

Одержано 10.11.09

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА  
СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА В РАЗРЯДЕ  
МАГНЕТРОННОГО ТИПА ПО ЕГО ОПТИЧЕСКИМ  
И ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ

А.А. Гончаров, А.Н. Евсюков, Е.Г. Костин, Е.К. Фролова

Резюме

Приведены результаты экспериментального исследования плазмодинамических и оптических характеристик цилиндрического газового разряда магнетронного типа в условиях непрерывного контроля спектра, излучаемого плазмой в диапазоне 350–820 нм. Определены условия для синтеза бинарного соединения  $TiO_2$ , которые обеспечиваются поддержанием величины интенсивности спектральных линий реагирующих компонент и плазмообразующего газа. Рассмотрена возможность контроля условий получения пленок  $TiO_2$  как по спектральным характеристикам плазмы разряда, так и по изменению разрядного напряжения. Эллипсометрические и спектральные исследования нанокристаллических пленок диоксида титана показали наличие зависимости показателя преломления от толщины пленки.

STUDY OF NANOCRYSTALLINE TITANIUM DIOXIDE  
FILM SYNTHESIS IN A MAGNETRON-TYPE  
DISCHARGE BY MONITORING ITS OPTICAL  
AND PLASMODYNAMIC CHARACTERISTICS

А.А. Гончаров<sup>1</sup>, А.Н. Евсюков<sup>1</sup>, Е.Г. Костин<sup>2</sup>, Е.К. Фролова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine  
(46, Nauky Ave., Kyiv 03680, Ukraine;  
e-mail: gonchar@iop.kiev.ua),

<sup>2</sup>Institute for Nuclear Research, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine  
(47, Nauky Ave., Kyiv 03680, Ukraine)

Summary

We present the results of experimental researches of plasmodynamic and optical characteristics of a magnetron-type cylindrical gas discharge. The study was carried out provided a permanent

monitoring of the spectrum emitted by plasma in the range 350–820 nm. For the synthesis of binary compound  $\text{TiO}_2$ , we have determined conditions which can be ensured by a support of the intensity of spectral lines emitted by reacting components and plasma-forming gas. A possibility to control the conditions of the

fabrication of a  $\text{TiO}_2$  film with the use of both the spectral characteristics of a discharge plasma and a variation of the discharge voltage has been analyzed. Ellipsometric and spectral studies of nanocrystalline titanium dioxide films revealed the dependence of the refractive index of a film on the film thickness.